

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 4 月 30 日現在

機関番号：24403

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24686090

研究課題名(和文) 環境負荷および製造コストの大幅な低減を可能にする水性磁性流体の新規合成法の開発

研究課題名(英文) Development of New Process for Low-cost and Environmentally Friendly Preparation of Water-based Magnetic Fluids

研究代表者

岩崎 智宏 (IWASAKI, Tomohiro)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50295721

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,800,000円

研究成果の概要(和文)：水性磁性流体を低い環境負荷および製造コストで合成することを目指して、クエン酸水溶液を転動ボールミルで湿式ミリングしてマグネタイト磁性流体を合成する、メカノケミカル合成法を新たに開発した。本プロセスにおけるマグネタイトナノ粒子の生成過程を鉄の腐食現象で起こる酸化還元反応で明らかにするとともに、生成反応を速度論的に解析した。また、本プロセスは容易にスケールアップできることを確認した。

研究成果の概要(英文)：A one-step mechanochemical synthesis method has been newly developed for a low-cost and environmentally friendly preparation of water-based magnetic fluids that citrate-coated magnetite nanoparticles are stably dispersed in water medium. In this method, an iron-free citric acid solution is wet-milled in a tumbling ball mill with steel balls at room temperature. It was found that the magnetite nanoparticles can be formed according to the reaction mechanism which is based on the oxidation-reduction processes of the corrosion of steel. Also, the formation reaction was kinetically analyzed. Furthermore, it is experimentally confirmed that a scale-up of this process can be achieved relatively easily.

研究分野：材料プロセス工学

キーワード：マグネタイト 磁性流体 超常磁性 メカノケミカル効果 ボールミル

### 1. 研究開始当初の背景

近年、疾病の予防や早期発見、効果的治療など、医療に対するニーズがますます多様化し、また、それに伴ってより高度な医療技術が求められている。そのなかで、磁気共鳴画像(MRI)に基づく疾病診断や、悪性腫瘍(癌)の温熱治療(ハイパーサーミア)、患部への薬物の直接送達(ドラッグデリバリー)など、磁性流体を用いた高度医療技術への注目度が年々増加し、現在その開発に関する研究が世界各国で盛んに行われている。磁性流体は、強磁性を示すナノ粒子が液体中に高濃度で安定して均一分散した懸濁液であるが、そのなかでもマグネタイト(四酸化三鉄、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )は人体に無害であり、合成も比較的容易であることから、超常磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ粒子(以下、SMNPs)の水性磁性流体を医療分野で利用することを旨とした研究が現在も多数行われている。

SMNPsの水性磁性流体の合成では、代表的な従来法である共沈法が工業的にも広く用いられている。共沈法は、二価と三価の鉄イオンを含む水溶液に塩基を添加することでこれらを水酸化物として共沈させ、得られた懸濁液を加熱して  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を生成させる方法である。この方法では比較的容易に粒子径の揃った、結晶性の高いSMNPsを得ることが可能であるが、合成反応が強塩基条件で行われることに加え、加熱も必要である。さらに合成直後の懸濁液には実用時に不要なアニオンやカチオンが多量に含まれているため、生成物の十分な洗浄が必要不可欠である。洗浄後には、SMNPsを水中で分散安定化させるために、有機溶剤による溶媒置換や、凝集を抑制するための表面改質剤を添加する操作が必要である。このように、共沈法では合成プロセスが多くのステップで構成され、環境負荷や製造コストの増大が懸念されるなど、解決すべき課題が多いにも関わらず、最近の研究報告においても、SMNPsの水性磁性流体は共沈法で合成されることが多く、合成プロセスはほとんど改善されていない。このため、現在市販されている医療用水性磁性流体は非常に高価であり、磁性流体を用いた高度医療技術の開発コストの増大を招き、技術進歩の妨げとなっている。

研究代表者は以前よりSMNPsの低環境負荷合成プロセスの開発に関する研究を行っており、そのなかでこれまでとは全く異なる原理に基づいて  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を合成できる反応経路を見だし、中性の水酸化鉄懸濁液から室温でSMNPsを合成することに成功している。本合成プロセスでは、水酸化鉄懸濁液を転動ボールミルを用いてミリング処理するだけの非常に簡単な操作で、短時間で高結晶性のSMNPsが得られるが、合成反応ではミリング媒体の鋼製ボールが衝突する際に生じるメカノケミカル効果が非常に重要な役割を果たしている。つまり、鋼製ボールが水中で衝突すると鉄がイオンとして溶出し、同時に電

子が生成する。この電子によって起こる酸化還元反応により、複雑な反応経路を経て  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が生成する。このように本合成プロセスでは、原料以外にも鋼製ボールより鉄が供給されることから、イオン交換水のみをミリング処理したところ、SMNPsが生成することを確認した。このとき得られたSMNPs懸濁液は希薄ではあるものの、除去が必要なイオンを含まないために洗浄操作は不要であり、そのまま水性磁性流体として利用できることが示唆された。さらに、本合成プロセスではエネルギーコストの高い熱ではなく、機械的エネルギーを用いていることに加え、原料コストも抑制できるため、低コストでの生産が期待できる。

### 2. 研究の目的

以上の背景のもと、本研究課題ではこれまでの研究成果を発展させることで、SMNPsの水性磁性流体を非加熱・塩基フリー・有機溶剤フリーの低環境負荷条件で、簡便に低コストで大量生産できる合成プロセスの構築を目的とした。すなわち、洗浄・分離操作を不要とする  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の水性磁性流体の新規合成プロセスとして、メカノケミカル効果と鉄の腐食反応を利用した手法を開発した。本プロセスにおける  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の生成メカニズムを明らかにするとともに、生成反応を速度論的に解析し、プロセスのスケールアップについても検討した。

### 3. 研究の方法

本研究で開発した手法では、転動ボールミルを用いてクエン酸水溶液の湿式ミリング処理を行い、溶存酸素によってミリング媒体の炭素鋼ボールから鉄イオンを溶出させると同時に水酸化物イオンを生成させることで、鉄を含む塩や塩基を用いることなく除去が必要なアニオンやカチオンを含まない水性磁性流体が得られる。本プロセスにおける結晶性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ粒子の生成は次の3つの過程、すなわち、反応初期の酸素雰囲気における鉄の腐食反応、系内の酸素がほぼ全て消費された後のメカノケミカル還元反応、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の結晶成長で構成されると考えられるが、これらの反応速度や結晶成長速度の詳細は明らかでない。なかでも、鉄の腐食反応は一般に鉄表面への溶存酸素の拡散過程が律速であり、溶存酸素濃度や液流速が腐食速度に著しく影響する。さらに、磁性流体中の鉄濃度は酸素の消費量に依存すると考えられるため、腐食速度は本プロセスを解析するうえで非常に重要な因子である。そこで本研究では、ミル容器内の気相条件等を変化させた実験を行い、鉄の腐食反応を速度論的に解析した。

実験では、内面がフッ素樹脂でコーティングされたステンレス鋼製の転動ボールミル容器(内径90 mm、容量509 mL)と炭素鋼製のボール( $\text{Fe} > 99$  wt%、直径3 mm、充填率40%)を用いて、5 mmol/L クエン酸水溶液(pH

2.7) 90 mL の湿式ミリング処理を室温で行った。容器回転速度は 0~140 rpm とし、ミリング時間を 0.25~24 h の範囲で変化させた。また、ミリング開始時の容器内の気相条件を表 1 のように変化させた。なお、クエン酸は水溶液の初期 pH を低下させて鉄の腐食を促進させるとともに、生成した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ粒子の凝集抑制剤として作用する。ミリング処理中の気相組成をガスクロマトグラフで分析し、得られた懸濁液中の鉄イオン濃度をフェナントロリン法によって測定した。また、粉末 X 線回折 (XRD) 装置を用いて生成相を評価した。

表 1 容器内気相の初期条件

条件番号	全圧 [MPa]	分圧 [MPa]	
		酸素	窒素
1	0.10	0.021	0.079
2	0.10	0.042	0.058
3	0.10	0.063	0.037
4	0.10	0.084	0.016
5	0.10	0.100	0
6	0.20	0.042	0.158
7	0.30	0.063	0.237

#### 4. 研究成果

容器回転速度を 140 rpm とし、ミリング開始時の容器内の気相を大気圧の空気 (条件 1) として得られた固相の XRD パターンを測定したところ、処理時間が 1.5 h まではオキシ水酸化鉄の一つであるフェリハイドライト ( $\text{Fe}_5\text{O}_8\text{H}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) のブロードな回折ピークが見られ、2 h 以降は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の生成が確認できた (図 1)。

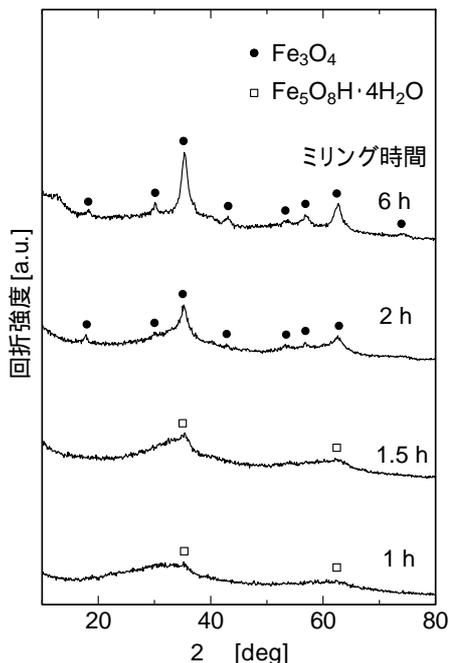


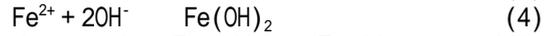
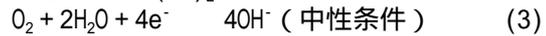
図 1 条件 1 で得られた試料の XRD パターン

腐食理論より、鉄が溶出 (イオン化) する際に生成する自由電子  $e^-$  を水中の  $\text{O}_2$  が受け取る、

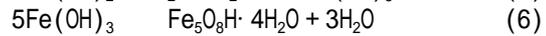
以下の酸化還元反応が起こると考えられる。



ミリング開始直後の酸性条件では (2) 式によって  $\text{O}_2$  が消費されるが、同時に  $\text{H}^+$  イオンも消費されて pH が上昇し、中性条件となる。このとき (3) 式によって  $\text{O}_2$  が消費され、 $\text{OH}^-$  イオンが生成し、(1) 式より生成した  $\text{Fe}^{2+}$  イオンと反応して  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  が生成する。



さらに、溶存酸素が多い場合は  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  は速やかに酸化され、次々にしたがってオキシ水酸化鉄  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  となり、さらに  $\text{Fe}_5\text{O}_8\text{H}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  に相変化する。



(1) ~ (6) 式を整理すると、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$  の生成および消費を表す (7) 式および (8) 式が得られる。

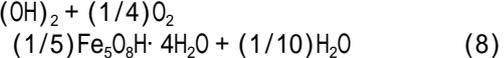
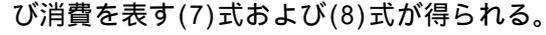


図 2 に気相の酸素分圧および液相の鉄イオン濃度の経時変化を示した。

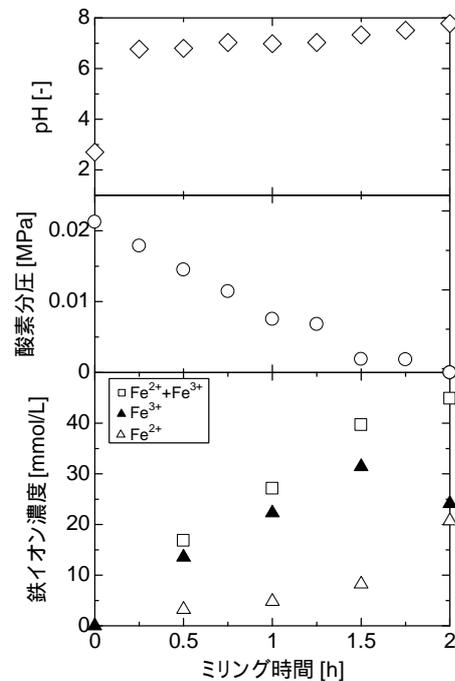


図 2 ミリング時間による pH、酸素分圧、鉄イオン濃度の変化 (条件 1)

液相の溶存酸素濃度は気相の酸素分圧に比例するため、前述した酸素が関与する諸反応の速度は時間とともに変化すると考えられるが、1.5 h 以下では酸素はほぼ一定速度で消費され、さらに  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの生成速度および  $\text{Fe}^{3+}$  イオンの生成速度 (すなわち酸素による  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの酸化速度) も時間によらずほぼ一定であったことから、これらの反応は溶存酸素濃度にほとんど依存しないことがわかった。すなわち、(7) 式および (8) 式は溶存

酸素濃度に対して0次反応であることが示唆された。これは、本プロセスではミリングによる水溶液の激しい攪拌によって気相の酸素が速やかに液相へ溶解し、さらにメカノケミカル効果によって腐食が促進されたことで、一般の腐食現象と異なり溶存酸素の鉄表面への拡散過程が律速とならなかったためと考えられる。また、図2よりFe<sup>2+</sup>イオンとFe<sup>3+</sup>イオンの生成速度を求め、(7)式および(8)式から酸素の消費速度を求めると0.40 μmol/sとなり、図2に示した実測値(0.38 μmol/s)と同様であった。したがって、消費された酸素はほぼ全てFe<sup>2+</sup>イオンの溶出と酸化に用いられたことがわかった。ここで、(7)式および(8)式の反応速度定数をそれぞれk<sub>1</sub>およびk<sub>2</sub> [μmol/s]とすると、Fe(OH)<sub>2</sub>の生成反応の反応速度定数K [μmol/s]は(9)式で表され、酸素の消費速度から算出できる。

$$K = k_1 - k_2 \quad (9)$$

そこで、反応速度定数Kを用いて本プロセスを詳細に検討した。

容器回転速度を140 rpmで一定とし、ミリング開始時の容器内初期全圧を大気圧として初期酸素分圧を変化させた場合の酸素分圧の経時変化を図3に、圧縮空気を用いて初期全圧を変化させた場合の酸素分圧の経時変化を図4にそれぞれ示した。

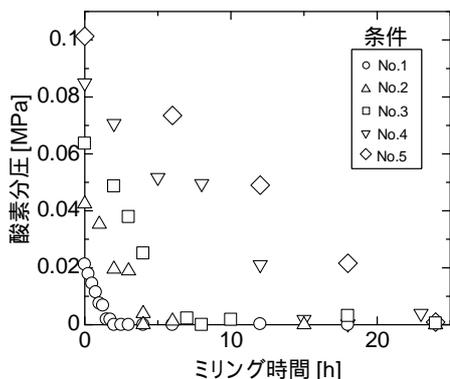


図3 ミリング時間による酸素分圧の変化 (条件1~5)

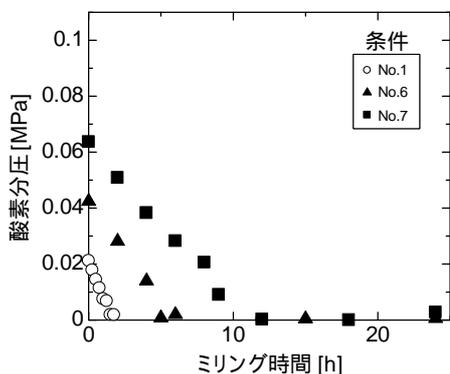


図4 ミリング時間による酸素分圧の変化 (条件1、5、6)

初期の全圧および酸素分圧を変えた場合も、時間に対する酸素分圧の減少割合はほぼ一

定であった。そこで、各条件について酸素の消費速度を求め、Fe(OH)<sub>2</sub>生成反応の速度定数Kを図5に示した。初期酸素分圧の増加に伴ってKは減少した。図6に示したように、初期酸素分圧が高い場合、フェリハイドライトに加えてゲーサイトの生成が見られた。鉄の腐食速度はその表面の腐食生成物を構成するオキシ水酸化鉄および酸化鉄の質量割合に大きな影響を受け、なかでも腐食生成物にゲーサイトが多く含まれる場合には、鉄表面への酸素の侵入を抑制するため、腐食速度が低下する。したがって、溶存酸素濃度が高い場合はフェリハイドライトがゲーサイトに相変化し、ボール表面に微細で緻密な腐食生成物皮膜を形成することで溶存酸素の物質移動が抑制され、Fe(OH)<sub>2</sub>の生成反応速度が低下したと考えられる。また、初期酸素分圧が同じ場合でも初期全圧を大きくすると速度定数Kが減少したことから、高圧下では(7)式および(8)式の反応速度が低下することが示唆された。

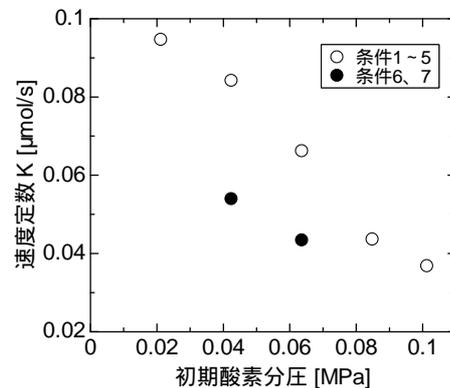


図5 初期酸素分圧による速度定数Kの変化

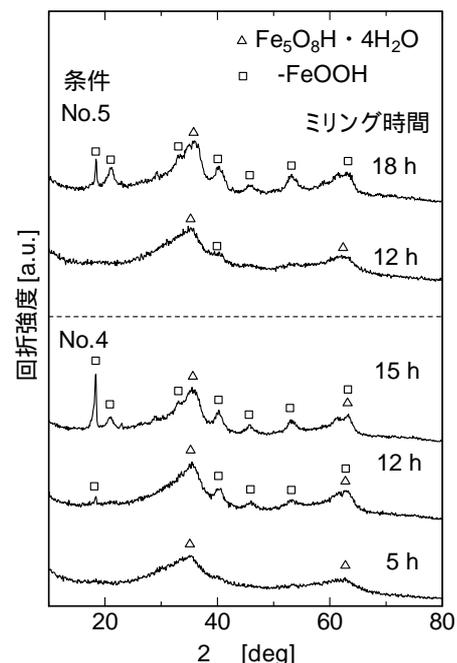


図6 条件4、5で得られた試料のXRDパターン

ミリング開始時の容器内の気相を大気圧の空気として、容器回転速度を 0~140 rpm の範囲で変化させ、発生する機械的エネルギーおよび液流速が腐食速度に及ぼす影響を検討した。容器回転速度と  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  の生成反応の速度定数  $K$  との関係を図 7 に示した。なお、本実験の結果は条件 1 (140 rpm) の場合と同様に、酸素の消費速度が気相の酸素分圧によらず一定であったため、各条件における反応速度は溶存酸素濃度に対して 0 次とみなした。図 7 より、10 rpm 以上では  $K$  は容器回転速度によらず一定値を示したことから、ミリングによって生じる容器内の液流速および機械的エネルギーが鉄の腐食と  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの酸化に十分であることが示唆された。

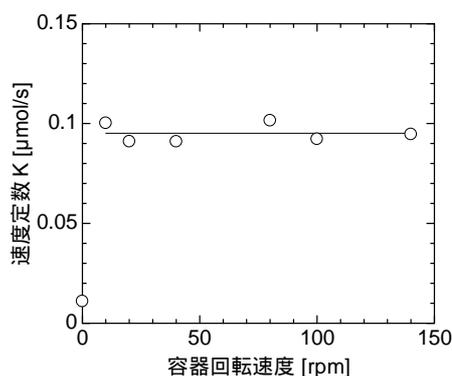


図 7 速度定数  $K$  に及ぼす容器回転速度の影響

最後に、内径が 150 mm のボールミル容器を用いて本プロセスのスケールアップについて検討した。内径 90 mm の容器で容器回転速度を 140 rpm とした場合と攪拌フルード数 (=0.050) または周速 (=0.735 m/s) が一致するように、内径 150 mm の容器で回転速度を 108.4 rpm および 87.7 rpm に設定して 24 h のミリングを行った。生成物の XRD パターンと結晶子径を測定したところ、スケールアップした場合でも均一な  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が生成し、結晶子径もほとんど変化しなかったことから、スケールアップが可能であることが示唆された。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

岩崎 智宏、メカノケミカル効果を利用した超常磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ粒子の合成と応用、セラミックス、査読有、49 巻、2014、478 - 482

Tomohiro Iwasaki, Nami Sato, Hideya Nakamura, Satoru Watano, Mechanochemical formation of superparamagnetic magnetite nanoparticles from ferrihydrite over a wide range of pH environments, Materials Chemistry and Physics, 査読有、140 巻、2013、596 - 601 DOI:10.1016/j.matchemphys.2013.04.011

Tomohiro Iwasaki, Nami Sato, Hideya Nakamura, Satoru Watano, An experimental investigation of aqueous-phase synthesis of magnetite nanoparticles via mechanochemical reduction of goethite, Advanced Powder Technology, 査読有、24 巻、2013、482 - 486 DOI:10.1016/j.appt.2012.11.014

[学会発表] (計 5 件)

Tomohiro Iwasaki, Tsukasa Kagawa, Hideya Nakamura, Satoru Watano, Mechanochemical Preparation of Water-based Magnetite Magnetic Fluids, The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014)、2014 年 8 月 26 日、福岡大学 (福岡県福岡市)

岩崎 智宏、香川 主、仲村 英也、綿野 哲、転動ミルを用いたマグネタイト水性磁性流体のメカノケミカル合成、粉体工学会第 49 回技術討論会、2014 年 6 月 18 日、東京大学生産技術研究所 (東京都目黒区)

Tomohiro Iwasaki, Tsukasa Kagawa, Hideya Nakamura, Satoru Watano, Control of Aggregation and Dispersion of Mechanochemically Synthesized Magnetite Nanoparticles in Aqueous Magnetic Fluid, The 10th International Symposium on Agglomeration (Agglos10)、2013 年 9 月 2 日、神戸学院大学 (兵庫県神戸市)

岩崎 智宏、香川 主、仲村 英也、綿野 哲、メカノケミカル効果を利用したマグネタイト水性磁性流体の新規簡便合成プロセス、粉体工学会第 48 回技術討論会、2013 年 6 月 14 日、メルパルク京都 (京都府京都市)

Tomohiro Iwasaki, Nami Sato, Hideya Nakamura, Satoru Watano, Novel Mechanochemical Process for Environmentally Friendly Synthesis of Crystalline Magnetite Nanoparticles, Powder Metallurgy World Congress & Exhibition (PM2012)、2012 年 10 月 16 日、パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩崎 智宏 (IWASAKI, Tomohiro)  
大阪府立大学・工学研究科・准教授  
研究者番号: 50295721